



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-377114

出 願 人

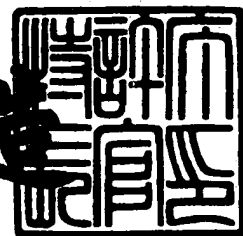
Applicant(s):

日本碍子株式会社

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 00P00326

【提出日】 平成12年12月12日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09J 1/00

【発明の名称】 接着体の製造方法、接着体および接着剤

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 野田 憲一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 川口 竜生

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703804

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着体の製造方法、接着体および接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第一の基材と第二の基材とを接着する方法であって、

アルカリ金属元素を含有しており、加熱により複合酸化物を生成する水溶性化合物が溶解された水系接着剤を前記第一の基材と前記第二の基材との間に介在させ、この水系接着剤を加熱することによって接着層を生成させることを特徴とする、接着体の製造方法。

【請求項 2】 前記アルカリ金属元素がリチウムであることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記水溶性化合物が、前記アルカリ金属元素を含有する複合水酸化物であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記複合水酸化物が、ニオブ・リチウム水酸化物、タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・リチウム・カリウム水酸化物、タンタル・リチウム・カリウム水酸化物およびニオブ・タンタル・リチウム・カリウム水酸化物からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 前記複合酸化物が、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム-タンタル酸リチウム固溶体、ニオブ酸リチウムカリウム、タンタル酸リチウムカリウムおよびニオブ酸リチウムカリウム-タンタル酸リチウムカリウム固溶体からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項 1-4 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 6】 前記第一の基材と前記第二の基材との少なくとも一方が単結晶からなることを特徴とする、請求項 1-5 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 7】 前記接着体を光学部品として使用することを特徴とする、請求項 1-6 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 8】 請求項 1-7 のいずれか一つの請求項に記載の方法によって製造されたことを特徴とする、接着体。

【請求項 9】 アルカリ金属元素を含有しており、加熱により複合酸化物を生成す

る水溶性化合物と、この水溶性化合物が溶解された水とを含むことを特徴とする、水系の接着剤。

【請求項 1 0】前記アルカリ金属元素がリチウムであることを特徴とする、請求項 9 記載の接着剤。

【請求項 1 1】前記水溶性化合物が、前記アルカリ金属元素を含有する複合水酸化物であることを特徴とする、請求項 9 または 1 0 記載の接着剤。

【請求項 1 2】前記複合水酸化物が、ニオブ・リチウム水酸化物、タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・リチウム・カリウム水酸化物、タンタル・リチウム・カリウム水酸化物およびニオブ・タンタル・リチウム・カリウム水酸化物からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項 1 1 記載の接着剤。

【請求項 1 3】前記複合酸化物が、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム-タンタル酸リチウム固溶体、ニオブ酸リチウムカリウム、タンタル酸リチウムカリウムおよびニオブ酸リチウムカリウム-タンタル酸リチウムカリウム固溶体からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項 9 - 1 2 のいずれか一つの請求項に記載の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着体の製造方法および接着体に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】一般に、光学接着剤としては、エポキシ樹脂やアクリル樹脂などの有機系接着剤と、低融点ガラスなどの無機系接着剤とが知られている。また、接着剤を使用しない接着方法としては、ディフュージョンボンディング、圧着、オプティカルコンタクトのような方法が知られている。

【0 0 0 3】例えば、信学技報「TECHNICAL REPORT OF I E I C E US95-24: EMD95-20: CPM95-32 (1995-07)」第31-38頁の記載によれば、ニオブ酸リチウム基板をタンタル酸リチウム基板に直接接合し、ニオブ酸リチウム基板を薄片化し、光導波路構造を試

作している。これは基板表面に吸着した水酸基の分子間力を利用して、基板同士を直接に接合するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般的な接着剤を使用した場合には、接着層の厚さが非常に薄い接着体を得ることは困難である。ディフュージョンボンディング、圧着、オプティカルコンタクトのように接着剤を使用しない場合には、接着するべき基材の接着面に微細な凹凸が存在すると、基材同士が接着しなかったり、あるいは接着強度が低くなる場合がある。更に、低融点ガラスの薄膜を基材の接着面上に形成した上で、基材の接着面同士を当接させ、加熱する方法では、接着層を薄くできる。しかし、基材の接着面に微細な凹凸が存在すると、基材同士が接着しなかったり、あるいは接着強度が著しく低下する場合があった。

【0005】本発明の課題は、薄い接着層を形成可能であり、かつ接着するべき基材の接着面に微細な凹凸があった場合にも所望の接着強度を確実に実現できるような、新規な接着方法および接着剤を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、第一の基材の第二の基材とを接着する方法であって、アルカリ金属元素を含有しており、加熱により複合酸化物を生成する水溶性化合物が溶解された水系接着剤を第一の基材と第二の基材との間に介在させ、この水系接着剤を加熱することによって接着層を生成させることを特徴とする。

【0007】また、本発明は、前記方法によって製造されたことを特徴とする、接着体に係るものである。

【0008】また、本発明は、アルカリ金属元素を含有しており、加熱により複合酸化物を生成する水溶性化合物と、この水溶性化合物が溶解された水とを含むことを特徴とする、水系の接着剤に係るものである。

【0009】例えば図1を参照して述べると、本発明者は、アルカリ金属元素を含有する水溶性化合物が溶解された水系接着剤を第一の基材1と第二の基材2との間に介在させ、この水系接着剤を加熱することによって接着層3を生成させる

ことを想到した。

【0010】こうした水系の接着剤は、基材1の接着面1aと基材2の接着面2aとの間に入り込み、各接着面の微細な凹凸を充填すると共に、毛細管現象によって各接着面1aと2aとの隙間に膜を生成する。この状態で接着剤を加熱し、少なくともアルカリ金属元素を含む複合酸化物からなる接着層を生成させる。

【0011】この加熱に際して、水系接着剤中には、加熱時に燃焼するような有機基を持たないようにできるし、有機溶剤も使用する必要がないので、加熱時に接着層からのガスの発生が抑制される。こうしたガスは、接着層の強度劣化やバラツキの原因となる。

【0012】水系の接着剤は、水を基本的な溶剤として使用する接着剤を意味する。水中には少なくとも前記水溶性化合物を溶解させる。

【0013】アルカリ金属元素としては、リチウム、カリウム、ナトリウムが好ましく、リチウムが特に好ましい。また、リチウムとカリウムとの組み合わせ、リチウムとナトリウムとの組み合わせ、リチウム、ナトリウム、カリウムの組み合わせも同様に好ましい。

【0014】水溶性化合物の種類は、加熱後に酸化物を生成するようなものであれば限定されず、水酸化物の他、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等の無機塩を例示できる。ただし、アルカリ金属元素を含有する複合水酸化物であることが更に好ましい。

【0015】この複合水酸化物には、アルカリ金属元素の他には、遷移金属元素が含有されていることが好ましく、4-7族の金属元素が含有されていることが好ましい。こうした金属としては、更に、ニオブ、タンタルが好ましい。

【0016】好適な実施形態においては、複合水酸化物が、ニオブ・リチウム水酸化物、タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・リチウム・カリウム水酸化物、タンタル・リチウム・カリウム水酸化物およびニオブ・タンタル・リチウム・カリウム水酸化物からなる群より選ばれている。

【0017】水系の接着剤中には、アルカリ金属元素を含有する水溶性化合物以外に、セラミックスの微粉末やゾルをフィラーとして含有させることが可能であ

る。

【0018】接着剤中における水溶性化合物の濃度は特に限定されない。この濃度を0.5mol／リットル以下とすることによって、接着剤の粘性上昇によって接着層が厚くなり過ぎるのを防止できる。

【0019】接着剤を基材間に介在させる方法は特に限定されない。例えば、第一の基材の接着面に接着剤を塗布し、この接着面を、第二の基材の接着面に接触させ、加熱することができる。この際には、第二の基材の接着面にも本発明の接着剤を塗布することができる。こうした塗布方法は限定されず、例えばロールコート法、ディップコート法、流延法、ドクターブレード法などを例示できる。

【0020】第一の基材と第二の基材との各接着面を接触させる際には、接着面と略垂直な方向へと向かって加圧することができる。そして、接着面に略垂直な方向に向かって加圧しつつ接着剤を乾燥できる。また、加熱工程に際しては、接着面に略垂直な方向に向かって基材を加圧することができるが、加圧しなくとも良い。加圧時の圧力は0.1－0.5MPaが好ましい。

【0021】また、第一の基材の接着面と第二の基材の接着面とを対向させ、両者の隙間に接着剤を流し込むことができ、あるいは、第一の基材の接着面と第二の基材の接着面との隙間に接着剤を毛細管現象によって吸引させることができる。

【0022】接着剤の乾燥工程を実施する場合には、温度は60－100℃とすることが好ましい。

【0023】加熱工程における温度は、接着剤の種類によって異なる。しかし、ニオブ・リチウム水酸化物、タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・タンタル・リチウム水酸化物、ニオブ・リチウム・カリウム水酸化物、タンタル・リチウム・カリウム水酸化物およびニオブ・タンタル・リチウム・カリウム水酸化物からなる群より選ばれた複合水酸化物を使用する場合には、200－600℃とすることが好ましく、350℃以上とすることが更に好ましい。

【0024】複合水酸化物が溶解した水性接着剤を製造する方法は限定されない。

【0025】好適な実施形態においては、アルカリ金属元素のアルコキシドおよ

び他の金属元素のアルコキシドを無水アルコール中で還流することにより、複合アルコキシド溶液を調製する。次いで、この複合アルコキシド溶液に脱炭酸水を添加し、還流することによって、複合アルコキシドを加水分解する。この加水分解をほぼ完全に進行させることによって、複合水酸化物が生成する。複合水酸化物はアルコールに不溶性であり、沈殿物を生成する。次いで、アルコールを加熱して留去し、あるいは濾過することによって、沈殿物を得る。この沈殿物を脱炭酸水に溶解させ、水性の接着剤を製造する。こうした製造方法の詳細は、特開平9-86931号公報に記載されている。好適な金属アルコキシドは、金属エトキシドである。

【0026】金属元素のアルコキシドに脱炭酸水を加えて加水分解すると、金属アルコキシドが重合する傾向がある。しかし、アルカリ金属元素のアルコキシドを加水分解すると、加水分解時に重合が抑制され、かつ、加水分解によって生成した複合水酸化物の極性が高くなる。この観点からは、少なくともリチウムアルコキシドを加水分解することが好ましい。

【0027】好適な実施形態においては、接着層を構成する複合酸化物が、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム-タンタル酸リチウム固溶体、ニオブ酸リチウムカリウム、タンタル酸リチウムカリウムおよびニオブ酸リチウムカリウム-タンタル酸リチウムカリウム固溶体からなる群より選ばれている。接着層は、結晶性であってよく、非晶質であってよい。

【0028】好適な実施形態においては、第一の基材と第二の基材との一方または双方が単結晶である。こうした単結晶としては、強誘電性の電気光学単結晶が特に好ましく、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム-タンタル酸リチウム固溶体、ニオブ酸リチウムカリウム、タンタル酸リチウムカリウムおよびニオブ酸リチウムカリウム-タンタル酸リチウムカリウム固溶体、KTP、ガラス、シリコン、GaAs、水晶を例示できる。また、基材は、セラミックス、ガラスであってよい。

【0029】基材の形態は特に限定されない。例えば、基材はバルク状の単結晶であってよい。また、バルク体の表面に、単結晶膜、多結晶膜、アモルファス膜などが形成されていてもよい。

【0030】好適な実施形態においては、本発明の接着体が光学部品である。

【0031】好適な実施形態においては、基材の一方または双方が、加熱によって生成する接着層と同種の材質である。ただし、「同種の材質」とは、構成成分および基本構造が共通することを意味しており、構成成分の割合は異なってもよく、また少量の添加成分が存在していてもよい。

【0032】第一の基材、第二の基材、接着層が電気光学結晶からなる場合には、結晶中には、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、スカンジウム (Sc) 及びインジウム (In) からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素を含有させることができ、マグネシウムが特に好ましい。

【0033】接着層の厚さは限定されないが、例えば $0.5 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0034】特に好適な実施形態においては、第一の基材をバルク光導波路として使用し、第二の基材を光導波路の基材として使用する。この場合には、接着層の厚さを $0.1 \mu\text{m}$ 以下とすることが特に好ましい。

【0035】

【実施例】 (実施例 1)

等 mol 量のリチウムエトキシドとニオブエトキシドとを無水エタノール中で混合し、加熱還流し、リチウム・ニオブ複合エトキシドのエタノール溶液を製造した。複合アルコキシド 1 mol に対して 7.5 mol の割合で脱炭酸水をエタノール溶液へと添加し、複合エトキシドを完全に加水分解した。次いで、混合物を還流し、リチウム・ニオブ水酸化物の沈殿を生成させた。この液を 80°C に加熱してエタノールを除去し、得られた沈殿物を脱炭酸水に溶解させ、水系接着剤を製造した。水系接着剤中におけるリチウムとニオブとの mol 比は $1:1$ である。

【0036】X-カットのニオブ酸リチウム単結晶基板 ($15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$) を洗浄した。一方の基板の表面に水系接着剤を滴下し、他方の基板の主面をその上に重ね、貼り合わせた。貼り合わせ後の基板を、接着面に対して略垂直方向に加圧しながら 100°C で 1 時間仮硬化させ、 500°C で 8 時間硬化させ、接着体を得た。

【0037】電子顕微鏡によって、接着層の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以下と非常に薄いことを確認した。また、接着体から縦 $5\text{mm}\times$ 横 5mm の試料を切り出し、圧縮剪断接着試験片を得た。この試験片について圧縮剪断試験を行った結果、基板を構成するニオブ酸リチウム単結晶が破壊し、接着界面における破壊は生じなかった。

【0038】（実施例2）

等 mol 量のリチウムエトキシド、ニオブエトキシドおよびタンタルエトキシドを無水エタノール中で混合し、加熱還流し、リチウム・ニオブ・タンタル複合エトキシドのエタノール溶液を製造した。複合アルコキシド 1mol に対して 7.5mol の割合で脱炭酸水をエタノール溶液へと添加し、複合エトキシドを完全に加水分解した。次いで、混合物を還流し、リチウム・ニオブ・タンタル水酸化物の沈殿を生成させた。この液を 80°C に加熱してエタノールを除去し、得られた沈殿物を脱炭酸水に溶解させ、水系接着剤を製造した。水系接着剤中におけるリチウム、ニオブ、タンタルの mol 比は $1:0.5:0.5$ である。

【0039】X-カットのニオブ酸リチウム単結晶基板（ $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ ）と、この基板に対して熱膨張率が合うような結晶方向に切り出したタンタル酸リチウム単結晶基板（ $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ ）とを接着した。双方の基板を洗浄した。ニオブ酸リチウム基板の表面に水系接着剤を滴下し、タンタル酸リチウム基板の主面をその上に重ね、貼り合わせた。貼り合わせ後の基板を、接着面に対して略垂直方向に加圧しながら 100°C で1時間仮硬化させ、 500°C で8時間硬化させ、接着体を得た。

【0040】電子顕微鏡によって、接着層の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以下と非常に薄いことを確認した。また、接着体から縦 $5\text{mm}\times$ 横 5mm の試料を切り出し、圧縮剪断接着試験片を得た。この試験片について圧縮剪断試験を行った結果、基板を構成するニオブ酸リチウム単結晶またはタンタル酸リチウム単結晶が破壊し、接着界面における破壊は生じなかった。

【0041】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、薄い接着層を形成可能であり、かつ接着するべき基材の接着面に微細な凹凸があった場合にも所望の接着強

度を確実に実現できるような、新規な接着方法および接着剤を提供できる。

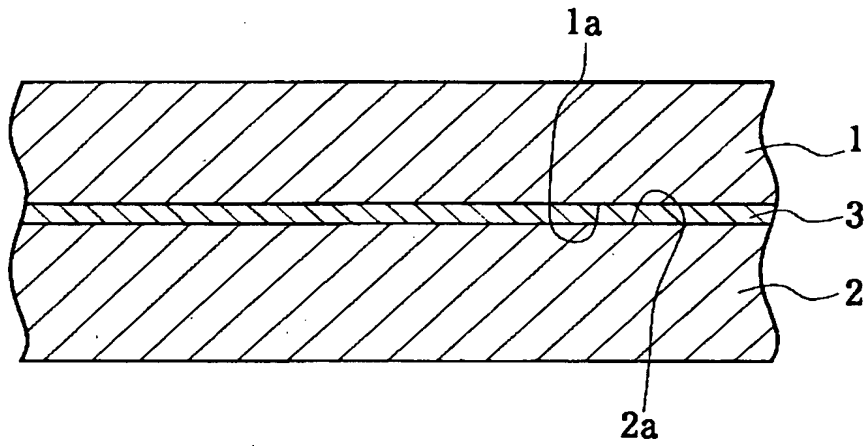
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の接着体を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】 1 第一の基材 1 a 第一の基材 1 の接着面 2
第二の基材 2 a 第二の基材 2 の接着面 3 接着層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄い接着層を形成可能であり、かつ接着するべき基材の接着面に微細な凹凸があった場合にも所望の接着強度を確実に実現できるような、新規な接着方法および接着剤を提供する。

【解決手段】 水系接着剤を使用する。この接着剤は、アルカリ金属元素を含有しており、加熱により複合酸化物を生成する水溶性化合物が溶解されている。この接着剤を、第一の基材 1 と第二の基材 2 との間に介在させ、水系接着剤を加熱することによって、複合酸化物からなる接着層を生成させる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社